

Preceramics를 이용한 Si계 입자 합성 기술

글 _ 황광택, 김응수, 최균
한국세라믹기술원 이천분원

1. 서론

산업의 다양화에 따라 여러 응용분야에서 기능성 입자의 필요성이 증가하고 있으며, 응용제품의 고성능화를 실현하기 위하여 출발입자의 형상제어, 이상 물질의 복합화, 기능성 부여 물질의 융합 등의 기술을 필요로 한다. 원료로 사용되는 분말의 물성이 세라믹스 제품의 특성에 영향을 미치는 바가 크다. 기술의 진보에 따른 여러 시스템에 적용되는 세라믹 제품의 개발에는 필연적으로 고순도 원료의 사용이 뒤따라야 한다. 이 고순도 원료는 저가 원료의 정제에 의해 가능한 경우가 있지만 기술적, 경제적인 가능성을 고려해야 한다.

출발원인 preceramics는 입자합성 원료물질로서 금속 입자와 산소가 결합되어 있는 이온결합성의 기본구조로서 이들이 복합되어 있거나 유기물이 부착되어 있는 형태의 물질을 통칭한다. 대상원료는 세라믹스의 원료에서 기초적인 분야인 실리콘을 base로한 원료 군으로 융복합 기술에 의해 SiO₂, SiC, Si의 초고순도화 및 기능성 입자의 개발이 여러 응용분야에서 요구되는 기술이다.

금속/금속 산화물 분말을 나노 크기로 제조하려면 분자 설계를 통한 고순도 선구 물질을 합성하고 정제하는 기술이 필수적이다. 단일 선구 물질은 한 분자 내에 분말을 구성하는 모든 원소들을 가지고 있으므로 기존의 방법보다 공정이 훨씬 더 간편해지는 이점을 가진다. 그리고 한 분자 내에 필요한 원소들이 다 들어 있기 때문에 분말이 형성되기 위한 화학종들의 표면 확산 에너지를

크게 줄일 수 있어 많은 경우에 분말 형성 온도가 낮아진다. 또한 많은 기존의 원료 화합물들이 발화성, 독성, 부식성 등이 강하여 안전을 위한 조치가 심각할 정도이지만 단일 선구 물질은 반응성이 그다지 높지 않기 때문에 안전성도 뛰어난 것이 보통이다. 본 연구를 통하여 화학적으로 잘 설계된 선구 물질을 합성하고 이들을 이용하여 값싸고 쉬운 공정을 통해 나노 분말의 제조 및 이들의 분산 기술이 개발이 된다면 고선택성, 저자원 소모, 저에너지화 특성을 갖는 고기능성 나노 소재의 창출이 가능할 것으로 예상된다.

입자의 합성공정에서 기능성의 구현을 위해서 두 가지 이상의 물질을 사용하게 되었으며, 세라믹과 금속, 고분자의 복합물질을 포함하는 소재의 융합과 공정 융합을 포함하는 기술이다.

복합 입자란 두개 이상의 단위 입자나 성분이 결합된 복합체로 구성된 입자를 의미하며 다음의 Fig. 1과 같이 크기가 일정하지 않은 기존의 단일상 입자에서 입자크기가 균일한 나노 입자, matrix 입자 표면에 입자 코팅, 복합상의 입자, 중공성 입자, 표면 제어된 core-shell 입자 등의 다양한 형태이다.¹⁾

세라믹스 대표 원료인 산화규소(SiO₂)를 고순도화함으로써 전자재료, 촉매, 반도체 공정 등의 소재에 적용이 가능하고 나노화 합성, sol, 중공성 입자, 표면코팅과 같은 공정을 도입하여 응용분야를 확대할 수 있는 기술이다. 나노입자의 제조 기술은 현재 micro 크기를 넘어 nano 크기의 입자를 제조 할 수 있게 되었으며 산업화 실현을

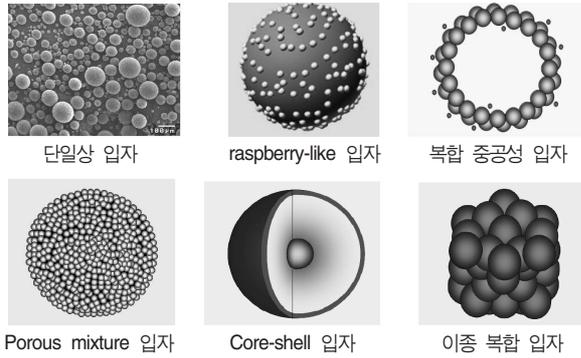


Fig 1. Schematic diagram of particles with various shape.

목적으로 많은 연구가 진행되어 지고 있다. 그러나 나노 소재의 다양한 기능성에 대한 요구가 점차 높아짐에 따라 입자의 기능성화 및 복합화 기술에 대한 연구 및 개발에 많은 관심이 모아지고 있다. 지금까지 기능성 입자의 제조 및 복합화 방법으로는 layer by layer deposition, silanization을 이용한 표면 개질, 유기 및 기능성 물질을 입자의 표면에 도입한 후 cross-linker를 사용하거나, 금속 산화물(실리카)입자에 형광물질을 encapsulation하고 이를 다시 표면개질 하여 기능성 물질을 도입하는 다단계 방법이 주로 사용되어 왔으나, 방법이 복잡하고 제조비용이 높은 단점을 가지고 있다.

이밖에도 기존의 나노소자에 사용된 나노입자들은 선진국의 특허에 의한 제조 및 응용분야가 제한되어 있기 때문에 새로운 형태의 나노입자 개발이 향후 우리나라의 나노 소재의 산업적인 발전에 필수적이라 할 수 있다. 특히 본 연구에서 개발하고자 하는 기능성 복합 나노 실리카 입자는 실리콘을 주원료로 하고 있기 때문에 기존의 유기계 및 무기계 다공성 입자의 특성을 모두 발현할 수 있다는 점에서 기존의 물질들에 비해 우수할 뿐 만 아니라 제조 방법이 간단하여 산업화가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 다기능 복합 입자의 크기 및 표면 특성을 조절함으로써 다양한 산업적 분야의 적용 가능성이 높고 새로운 특성의 부여를 통한 유·무기 복합 소재에 응용성을 높일 수 있다는 점에서 실제 산업으로의 적용에서도 그 효용 가치가 클 것으로 기대된다.

실리카 나노입자의 제조기술을 바탕으로 하여 실리카

나노입자와 그 외 다양한 유기/무기/금속 등과 같은 물질을 복합화 함으로써 하나의 물질에서 두 가지 이상의 특성을 함께 나타낼 수 있는 물질을 제조하는 기술을 확보하고자 한다. 특히 유기 복합 실리카 나노입자 제조기술을 확보하여 기존에 실리카 나노입자를 사용 표면개질을 통한 유기 관능기 부여 방법을 한 단계 더 발전시킬 수 있는 기술이라 사료된다. 위 연구를 통한 나노입자 제조 기술에서는 기존의 방법인 surfactant나 기타 외첨제를 사용하여 입자의 크기, 형상, 그리고 기공을 제어하는 기술을 사용하지 않고 제조 할 수 있는 기술을 확보하고자 한다.²⁾

고순도 SiC는 전량 수입에 의존하며 기계구조, 광전소자, 반도체, 에너지 산업용 소재의 응용확대에 따라 200만톤(2010년) 규모로 급격한 성장이 기대되며, 반도체 산업의 부재 및 Si wafer의 한계를 극복할 수 있는 차세대 반도체 소재로 나노·나노 복합화, 고비표면적화한 SiC 입자의 저온 합성 기술이 보고되었다.³⁾

태양전지용 Si의 시장규모는 매년 지속적 확대되고 있으나 금속급 실리콘의 고순도화 기술의 부재로 인하여 전량 수입에 의존 중에 있어 이에 대한 개발이 필요한 과제이다. 반도체에 사용되는 실리콘은 화학적 증류공정을 통하여 고순도화되는 것으로 불순물 농도를 ppb 수준으로 조절하여야 하지만 태양전지용 실리콘의 경우는 수십 ppb 수준의 불순물 정도는 허용되며 어떤 불순물은 ppm 수준까지 큰 문제가 되지 않는 경우도 있다. 이를 태양전지급 (Solar Grade: SoG) 실리콘이라 부르는데 최근에는 SoG급 실리콘을 비용면에서 부담이 적은 금속 공정 등을 통하여 고순도화하려는 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행 중에 있다.⁴⁾

나노 입자 합성의 핵심은 화학적인 방법에 의한 미세 가공기술로서 preceramic을 이용하여 우리가 원하는 조성과 구조를 설계하고 재현해 내는 것이다. 나노 분말의 제조는 선구 물질을 사용함으로써 더욱 원활해질 수 있으므로 첨단 소재 개발을 위한 선구 물질 화학 기술의 경제·산업적 중요성이 아주 뚜렷함을 알 수 있다. 반도체 산업, 정보 산업, 영상 산업, 가전 산업은 특수한 기능을 가지는 재료에 의해서 발달이 가능해지기 때문에 신재료의 개발은 어느 때보다도 더 중요하다. 신재료의 출현은

곧바로 제품의 생산으로 연결될 수 있고 선구 물질 화학 기술은 신재료의 개발을 앞당길 수 있는 기술이어서 경제·산업적으로 그 중요성이 매우 크다. 이는 새로운 산업의 개척 및 고용 창출 효과와 더불어 기술전쟁 시대의 국가 경쟁력을 향상시켜, 경제 및 산업적으로 미치는 영향이 매우 클 것으로 기대된다.

성공적인 고순도의 나노 입자 합성을 위하여서는 우수한 특성을 갖는 preceramics가 확보되어야 한다. 현재 대부분의 preceramics는 외국에 의존하고 있고 이로 인한 소재 합성기술의 확보에 어려움이 많다. 본 연구에서는 화합물을 설계하고 합성하는 연구를 통하여 preceramics 융합 공정에 필요하고 우수한 물성을 갖는 SiO₂ 및 SiC 선구 물질을 개발하고자 하였다.

기상법을 이용하여 나노 입자를 합성하기 위하여서는 균일한 핵생성을 유도하기 위한 과포화 상태를 유도하여야 하는데 이를 위하여서 액상의 preceramic을 가열하거나 solvent 등과 혼합하기도 한다. 한번 핵형성이 일어나면 남아있는 과포화상태의 preceramics는 응축이나 증기상 분자들의 반응으로 입자성장이 일어난다. 그러므로 나노 크기의 입자 합성을 위하여서는 높은 핵형성 밀도를 유인하고 반응 기구를 더디게 하는 방법으로 입자의 크기를 제어할 수 있다. 기상합성법은 좁은 입도 분포도와 구형의 형상을 갖는 물질의 연속적인 상용화 생산에 적합한 방법이다.

태양광 사업의 핵심은 발전 단가를 낮추는 것이며 태양전지 셀의 60% 가격을 결정하는 기판의 가격을 낮출 수 있는 획기적인 방법이 요구되고 있다. 금속 공정에 의한 실리콘의 정제 기술은 최근 수년 간 주목을 받는 기술로 ①일방향 성장에 의한 고순도화 기술, ②전자총 혹은 플라즈마를 이용한 특정 원소에 대한 저감기술, ③분위기 조절(산소분압)에 의한 승화법, ④특정 원소 첨가에 의한 슬러지 형성 기술이 포함된다.⁹⁾

2. Si계 나노입자 합성 기술 개발

2.1. 관련 기술

실리카 나노 입자 제조기술은 독일의 Degussa사,

Wacker Chemie사, 미국의 Cabot사 등에서 보유하고 있다. 기본형 실리콘 분자 구조에서 유기물 R의 종류, 중합도, 가교밀도 등을 변화시키면서 가교제, 충전제, 배합제 등을 선택함에 따라 많은 품목의 합성 실리카 제품을 생산하고 있다.

열처리 및 화학처리 방법으로 나노 크기의 분말을 제조하여 열처리, 유기물 코팅, 기능성 부여 등으로 carbon black 첨가제, 특수도료, 타이어, 고무, 플라스틱, 전선 등의 충전제로 이용되고 있으며 그 사용량도 매년 증가 추세에 있다.

반도체의 고집적화에 따라 많은 열이 발생하여 효과적인 냉각을 위해서 열전도도가 높고 전기 절연성이 높은 탄화규소의 사용이 증가하고 있다. 열확산율은 구리보다도 우수하며 특히 반도체 chip에 사용 시 수직방향 뿐 아니라 수평방향으로의 방열성이 요구되므로 탄화규소는 그 중요성이 증가하고 있다. 그 이외에 필요한 물성은 기판과의 열팽창계수의 유사성, 반도체 공정 중에서의 강도 및 산이나 알칼리에 대한 내구성 등이 있다. 불순물 중에서 방사선원소가 붕괴하면 α선이 발생하여 초고집적 메모리용 반도체에 오동작을 유발할 수 있어 불순물은 ppm order 이하로 관리되어야 한다.

SiC 원료의 제조법으로서 카보던법사가 개발한 실리카와 코크스의 강열환원법에 의한 α형 SiC 합성법이 상용화되었으나 고순도의 원료를 얻을 수 없다. 이는 고상 원료의 혼합공정에 기인하며 모든 실리카 성분이 환원되지 않아 미반응 실리카와 탄소가 잔류하게 되어 불산을 이용한 실리카 제거와 산화에 의한 탄소 제거가 필요하다.

최근 일본의 Bridgestone사에서는 알콕시드 화합물 용액과 유기 올리고머 용액을 출발물질로 이용하는 신규 precursor법에 의해 탄화규소를 합성하였다. 규소원 액체와 탄소원 액체를 가수분해와 중합한 후 이것을 건조 및 탄화함으로써 실리카와 탄소의 혼합물을 얻을 수 있는데 혼합물을 열탄소환원함으로써 탄화규소 분체를 얻는다. 이 방법에 의해 각 금속 불순물의 함유량은 ppm 이하의 레벨로 낮출 수 있다.

최근까지 실리콘 원료로는 반도체급 실리콘의 조성을

일부 조절하여 제조하거나 잉곳 성장 시 부산물 등을 다시 정제하여 사용하는 방법이 일반적인 원료 공급선이었으나 태양전지 시장이 급성장함에 따라 초고순도 실리콘의 가격 폭등과 수급 불균형이 심화되었고 이를 해결하기 위하여 태양전지 전용 SoG급 실리콘을 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

새로운 SoG 실리콘의 공급원으로는 기존의 화학적인 공정을 통한 고순도화가 아닌 금속 공정을 이용하여 실리콘 원료를 제조하는 것으로 제조단가와 공정시간 측면에서 경쟁력이 있는 방법이다.

일본에서는 1990년대에 들어서면서 태양전지가 향후 에너지 산업의 기반이 될 것으로 판단하고 대규모 NEDO 프로젝트를 통하여 금속 공정을 이용해서 SoG급 태양전지를 양산할 수 있음을 확인하였다. NEDO 결과를 활용

하여 JFE 스틸은 2003년부터 독자적인 응고 기술을 활용하여 원료를 생산하고 이를 웨이퍼 제조에 이용하고 있고 연 200톤 규모의 플랜트를 2006년에 가동하여 양산화를 시험 중에 있다.

미국의 다우코닝은 2006년부터 SoG 실리콘의 대량 생산 체제에 돌입하여 동년 하반기부터 선적을 시작하였으며 업계의 수요 증가에 힘입어 태양전지용 실리콘의 생산 시설을 급격히 확대 중이다. PV1101 태양전지 실리콘은 다우코닝 솔라 솔루션스 그룹의 브라질 Santos Dumont 공장에서 제조 중이며 다우코닝의 솔라 솔루션스 그룹에서 연구 개발하였다.

금속 공정을 이용한 SoG 실리콘 개발의 핵심은 원가 절감, 태양전지의 성능 개선에 있다.

2.2. 기능성 나노입자 합성

2.2.1. 초음파 분무 열분해법을 이용한 실리카 기상합성

SiO₂ 입자의 기상 합성을 위하여 초음파 분무 열분해 장치를 설계 및 제작 하였다. Fig. 2에서 숫자로 표시된 부분(1) 포집장치, 2) 초음파 진동자와 sample chamber, 3) 초음파 발생장치 이다. 이 장비는 3 stage heating zone 으로 구성되어 있어 각각의 영역에서 독립적인 온도 조절이 가능하다. Heating zone에서의 온도 구배는 분무된 입자들의 건조 및 소결 공정을 조절할 수 있어 이를 통한 입자들의 형상 및 크기 제어까지 가능케 한다.

Fig. 3은 USP 장치의 포집부이다. 분말의 포집은 공정 설비에 맞는 회수방식을 고려해야 한다. 본 설비는 우선적으로 실험실 단계에서 입자를 합성하기 위한 것으로서 비용과 효율성을 고려하여 고온 분위기의 필터를 이용한 건식 필터 포집법을 적용하였다. 종이 필터를 사용하는 포집법이나 습식 포집법과 비교하여 입자들의 합성 후 간단히 필터를 탈착하여 직접적으로 수거할 수 있으며, 반영구적이며, 비용이 저렴한 장점이 있다.

초음파 분무는 진동자에서 발생하는 고주파의 초음파가 기상과 액상의 계면에 집중되면서 액체의 표면에 geyser가 형성되며 geyser의 높이가 초음파의 강도에 따라 증가하면서 액체 표면에서의 진동과 계면에서의 cavi-



Fig. 2. Ultrasonic spray pyrolysis system

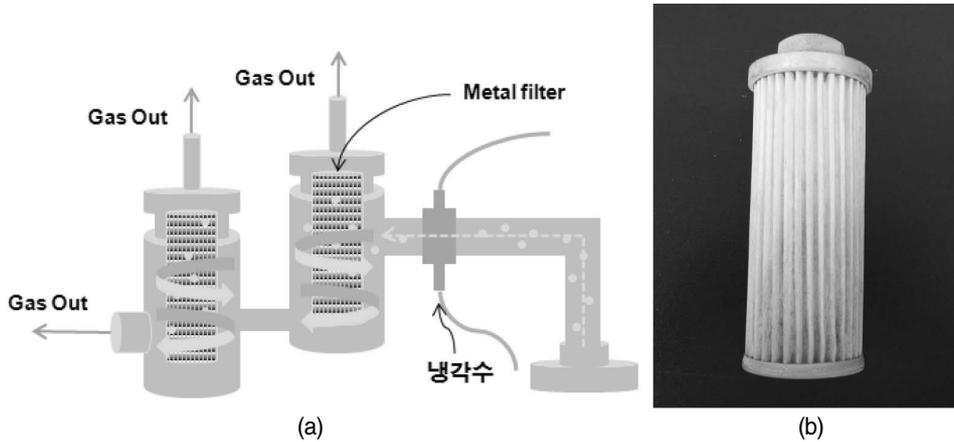


Fig. 3. (a) USP system의 Particle collector 모식도, (b) metal filter.

tation에 의해 geyser가 액적으로 변하는 원리를 이용하는 것이다.⁶⁾

액체에 초음파가 조사될 때 임계 초음파 강도 이상에서 액적이 분무 되는데 액적 표면에서의 모세관 파장(λ_c)과 액적의 평균 반경(D)과의 상호 관계는 다음과 같다.

$$D = a\lambda_c$$

여기서 a는 상수이다. Kevin 식에 의하면 λ_c 는

$$\lambda_c = \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

로 나타나며 γ 는 용액의 표면장력 (dyne/cm), ρ 는 밀도 (g/cm^3), f 는 진동수 (여기서는 주파수, MHz) 이다. 주파수가 증가하면 액적의 크기가 작아짐과 동시에 액적의 크기 분포가 매우 좁게 나타나며 액적의 수와 부피도 증가한다. 그러므로 초음파 진동자의 효율을 극대화하는 것이 균일한 나노 크기의 입자를 합성하는데 있어서 기계적인 측면에서 가장 우선적으로 고려되어야 할 것이다.⁷⁾

초음파 강도가 임계치에 도달하면 이때부터 분무량은 진동자에 가해지는 강도에 따라 지속적으로 증가한다. 그러므로 초음파의 강도는 분무시 액적의 유속을 조절하는 주된 방법으로 사용되기도 한다.

분무 장치 내부 용액의 높이는 일정하게 유지 되도록 해야 한다. 진동자로부터 용액의 높이는 최대 분무 속도와 일치되도록 조절해야 한다. 용액의 높이가 이보다 높으면 액체를 통한 초음파의 흡수 때문에 분무효율은 저

하된다. 이 경우 분무량은 초음파 강도에 의해 제어된다. 용액의 높이가 이보다 낮으면 용액의 표면을 지나가는 carrier gas가 분무 액적을 reactor tube로 전달하기에 충분하지 않게 된다. 즉 용액의 높이가 낮을수록 전달되는 분무량이 줄어든다. 이 경우에는 분무 속도는 carrier gas의 유속에 의해 제어 된다.⁸⁾

Tetraethyl orthosilicate(TEOS)와 같은 실리콘 알콕사이드 증기의 열 산화에 의한 실리카 나노 분말의 생성은 염화수소와 같은 산성 기체를 발생시키지 않는다는 점에서 기상합성에 적합한 물질이다. 본 연구에서 출발물질 용액은 TEOS(Aldrich chemicals, 98%)를 에탄올과 증량비로 1:3으로 희석하여 준비하였다. 준비된 용액은 정량펌프를 이용하여 urethane 막으로 제조된 sample chamber 안으로 주입되었고 초음파에 의하여 분무되었다. 분무된 액적은 Ar carrier gas에 의해 heating zone으로 이동되어 건조, 열분해, 산화 반응을 거쳐 상단부의 금속 필터로 포집되었다.

공정변수와 입자합성의 상관관계를 확립하기 위하여 출발물질은 TEOS로 고정하고 다음 3가지의 USP 작동 변수를 변화시켜 실험을 진행하였다.

- (1) Ultrasonic nebulizer 수, (2) Carrier gas의 유속, (3) Heating zone

Fig. 4는 USP를 이용하여 합성한 입자들의 전자현미경 사진이다. 최적의 조건에서 액적의 분무가 최적화 되

어 입자의 합성량이 증가하였다. 또한 입자의 크기와 입도분포가 균일해 지는 것을 알 수 있었다. 합성된 입자들의 표면은 2 nm 이하의 작은 입자들이 뭉쳐져 있는 형태를 띠고 있음을 알 수 있다.

입자의 비표면적은 분말 표면에 N_2 를 흡착시켜 흡착된 질소가스의 양을 측정하여 BET(Brunauer, Emmett, Teller)법을 이용하여 측정하였다. 합성한 나노 실리카의 BET 측정결과 합성 나노 실리카의 비표면적은 $191.28 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

2.2.2. Polysilane 유도체를 이용한 SiC 합성

탈염소중합에 따라 dichloromethylphenylsilane(MPDS) monomer로부터 PMPS를 합성하기 위하여 교반기, 냉각기, 질소 주입구 및 모노머 주입구가 부착된 반응장치를 이용하여 반응 온도, 알칼리 금속의 종류(Na/K) 등의 조건을 고려하여 합성하였다.

합성한 PMPS를 Kumada rearrangement의 방법을 이용, 열분해하여 PPCS를 합성하였다. Autoclave에 PMPS를 첨가하고 질소분위기 하에서 반응온도를 $350\sim 430^\circ\text{C}$ 범위에서 교반하면서 반응시켰다. 반응생성물은 실온까지 냉각하고, 여기에 cyclohexane을 가하여 용해한 다음 불용물을 제거하고 여과액을 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 에서 진공증류하여 연갈색 고체상(High molecular weight), 액체상(Low molecular weight) 생성물인 Polyphenylcarbosilane를 합성하였다.

저분자량의 polyphenylcarbosilane을 출발물질로 하고 CVS(Chemical Vapor condensation) 방법을 이용하여 SiC

나노 입자를 합성하였다. 본 실험에서는 CVC 장치로 hot wall형 수평반응관을 사용하였는데 hot wall형 수평 반응관은 반응관내 기상의 흐름과 함께 반응관의 outlet 쪽으로 증착속도가 감소하는 반응물 고갈효과가 발생하는 문제점이 있다. 이러한 고갈효과를 억제하기 위해서 흑연재질의 susceptor를 사용하였다.

증착방법으로는 반응로를 증착온도까지 승온시키고 증착온도에 도달하면 온도가 평형온도에 도달하게 해주었다. 이와 동시에 by-pass line을 열어 반응로 안으로의 기체 유입을 차단하고 희석기체, 운반기체유량 및 압력을 증착조건에 맞추어 안정화 시킨 뒤 by-pass line을 닫고 반응로 내로 흘려주었다.

제조한 SiC nano powder의 미세구조는 FE-SEM으로 관찰하였으며 100 nm 정도의 균일한 분말이 형성되어 있음을 확인 하였다. (Fig. 5)

2.2.3. 금속급 실리콘 원료의 고순도화

금속급 실리콘 럼프 2종을 ICP-MS로 분석하였으며 두 시료는 각각 99.5%, 99.3% 정도의 순도를 갖고 있었으며 50 ppmw 이상 함유되어 있는 주요 불순물로는 Ca, Al, Fe, Ti, Mn 정도를 꼽을 수 있었다.

주요 불순물 제거를 위해 3% HCl 수용액에 지르코니아 불과 실리콘 원료를 넣고 밀링 처리하였다. 처리된 실리콘 분말을 140 mesh 체로 걸러서 화학 분석(ICP-OES) 하였으며 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 얻어진 분말을 다시 70°C 의 HF/HNO₃/HCl 용액에 처리하여 최종적으로 최종 순도 99.99%를 갖는 실리콘 분말을 얻었다.

이 분말을 건조한 후 세척하여 잉곳제조에 위한 원료로 사용하였다.

잉곳의 제조를 위한 공정으로는 먼저 실리콘 분말의 비산을 막기 위하여 단축성형을 통하여 cake를 만들고 이를 Fig. 6의 일방향 응고로(HEM furnace)에서 실리콘 용융 온도보다 50에서 100°C 정도 높여

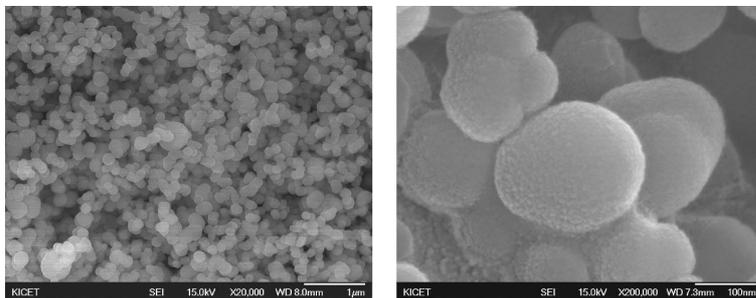


Fig. 4. SEM images of silica particles by USP (carrier gas flow: 5 l/min, reaction temperature: 650°C).

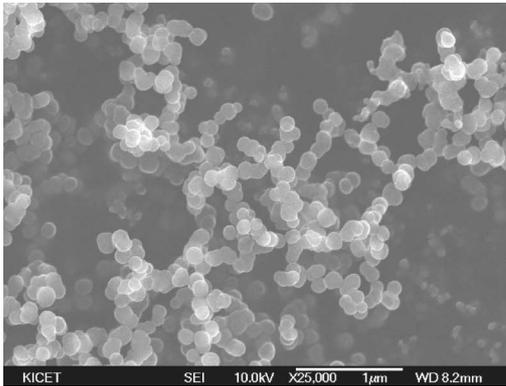


Fig. 5. SiC nano powder prepared from PPCS.

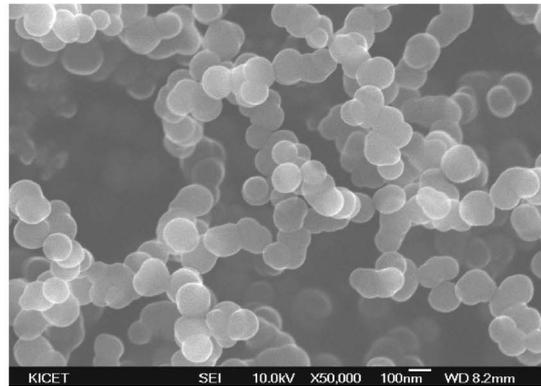


Table 1. Major Impurity Content in Metallurgical Silicon after Ball Milling and Planetary Milling

Milling time Impurity	1 h	4 h	16 h
Ca	317	354	390
Al	1217	1180	1371
Fe	3876	3956	3853
Ti	450	490	440
Mn	130	130	120

서 완전히 용융시킨 후에 서서히 냉각하는 방법으로 실리콘 잉곳을 제조하였다. 제조된 실리콘 잉곳은 웨이퍼 형태로 가공하여 4-point probe를 이용한 전도도를 평가하였다. 또한 잉곳의 열운반자 소멸시간을 ASTM F28-91 방법으로 평가하여 Table 2에 나타내었다.

3. 결론

분자 수준에서 화합물을 설계하고 합성하는 기술을 이용하여 preceramics 용합 공정용 새로운 선구 물질을 개발하였으며, SiO₂ 및 SiC 입자 합성 기술을 개발하였다.

기상 합성의 효율성을 극대화하기 위하여 USP 장치를 설계 및 제작하였다. 선구물질을 액적으로 분무하여 반응기에서 건조, 열분해, 산화 반응을 거쳐 나노 입자를 형성하였다. 합성된 입자들은 100 nm의 평균 입자 크기와 191.28 m²/g의 고비표면적 나노 실리카였다.

탈염소중합에 따라 Dichloromethylphenylsilane(MPDS) monomer로 부터 Polymethylphenylsilane(PMPS)를 합성한후 Kumada rearrangement의 방법을 이용 열분해하여 합성 열분해에 의한 저분자량 (284~524 g/mol) 및 고분자량 (604~6390 g/mol)의 Polyphenylcarbosilane(PPCS)를 합성하였다.

Unidirectional Solidification (Heat Exchange Method)

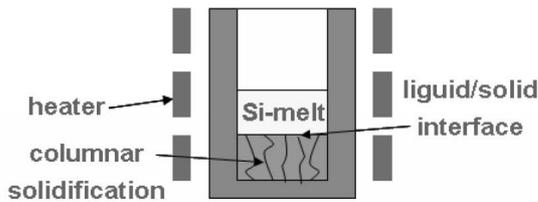


Fig. 6. HEM furnace fabricated for the unidirectional solidification.

Table 2. Measured Resistivity and Minority Carrier Lifetime

	Unit	Value	Method
Resistivity	$\Omega \cdot \text{cm}$	0.2	4-point
Carrier lifetime	$\mu \cdot \text{s}$	2	ASTM F28-91

합성한 Preceramic polymer중 저분자량의 polyphenyl-carbosilane을 이용하여 CVC 방법으로 100 nm 크기의 균일한 SiC 나노 입자를 제조하였다. 1200°C에서 SiC nano powder가 전반적으로 생성 되었고, 얻어진 분말의 XRD 측정결과 주결정상은 β -SiC이었으며 약간의 미반응 피크가 검출되었다. 주사전자현미경으로 관찰하면 약 50 nm 크기의 primary 입자들이 응집되어 있는 것으로 나타났다.

플레너터리 밀링을 통하여 얻어진 분말을 HF/HNO₃/HCl 용액에 처리하여 최종적으로 최종 순도 99.99%를 갖는 실리콘 분말을 얻었다. 이렇게 얻어진 분말을 일방향 응고로(HEM furnace)에서 용융시켜 실리콘 잉곳을 제조하였다. 실리콘 잉곳을 웨이퍼 형태로 가공하여 4-point probe를 이용한 전도도 측정 결과는 0.2 Ω·cm이었고 잉곳의 열운반자 소멸시간은 2μ·s이었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M Koishi and H. Honda, "Formation of Fine Composites in Fine Particles", pp. 112-115, Macel Dekker Inc. New York, 2000.
2. K. Yano, "Synthesis of Mono-dispersed Spherical Mesoporous Silica", *R&D Review of Toyota CRDL*, **40** [1] 28-35 (2005).
3. R. Dez, F. Tenegal, C. Reynaud, M. Mayne, X. Armand and N.Herlin, "Laser Synthesis of Silicon Carbonitride Nanopowders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 2969-79 (2002).
4. A. A. Istratov, T. Buonassisi, M.D. Pickett, M. Heuer and E.R. Weber, "Control of Metal Impurities in Dirty Multicrystalline Silicon for Solar Cells", *Mater. Sci. Eng. B* **134** 282-86 (2006).
5. A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley and Sons Ltd., England, 2003.
6. K. S. Suslick, "Sonochemistry", *Science*, **247** [4949] 1439-45 (1990).
7. H. D. Jang, "Synthesis of SiO₂ Nanoparticles from Sprayed Particles of Tetraethylorthosilicate by the Flame Spray Pyrolysis", *Current Applied Physics*, **651** 110-113 (2006).
8. R.J. Lang, "Ultrasonic Atomisation of Liquids", *J. of the Acoustical Society of America*, **34** 6-8 (1962).

●● 황광택



- 1997년 한양대학교 무기재료공학과 박사
- 1998년 산업기술시험원 Post-Doc.
- 1999년 Lawrence Berkeley Lab. Post-Doc.
- 2000년 한국세라믹기술원 책임연구원

●● 최 균



- 1997년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 1998년 동경공대 무기재료공학과 Post-Doc.
- 1999년 서울대학교 신소재공동연구소 특별연구원
- 2000년 한국세라믹기술원 선임/책임연구원

●● 김응수



- 2002년 Alfred 대학교 세라믹공학과 박사
- 2002-2005년 Alfred 대학교 Post-doc
- 2005년 한국세라믹기술원 선임연구원